

## BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

先行技術

(11)Publication number : 2000-154382  
(43)Date of publication of application : 06.06.2000

(51)Int.Cl.

C09K 11/84  
C09K 11/08  
C09K 11/80

(21)Application number : 10-331726  
(22)Date of filing : 20.11.1998

(71)Applicant : TOKYO KAGAKU KENKYUSHO:KK  
(72)Inventor : MORIYAMA HIROFUMI  
MORIYAMA TOMOFUMI  
KOBAYASHI YUKIE

## (54) PRODUCTION OF ALUMINATE-BASED FLUORESCENT MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aluminate-based fluorescent material easily crushable, containing few fine particles, excellent in light generating characteristics and having a high product yield rate while keeping the particle diameter of . -alumina powder as it is.

SOLUTION: This method for producing the aluminate-based fluorescent material is provided by using . -alumina powder having a previously prescribed mean particle diameter and particle size distribution as a raw material alumina in the synthesis of the aluminate-based fluorescent material and firing the alumina powder at a temp. of  $\leq 1,600^{\circ}\text{C}$  in the presence of a flux of a limited small amount for not producing a melt adhesion among the . -alumina powder particles while keeping the particle diameter derived from the . -alumina powder in the calcination performed after mixing each of the raw materials.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.1999  
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.11.2001  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-23562  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 28.12.2001  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998.2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-154382

(P2000-154382A)

(43) 公開日 平成12年6月6日 (2000.6.6)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テマート* (参考)    |
|---------------------------|-------|---------------|---------------|
| C 0 9 K 11/64             | CPM   | C 0 9 K 11/64 | CPM 4 H 0 0 1 |
| 11/08                     |       | 11/08         | B             |
| 11/80                     | CPM   | 11/80         | CPM           |
|                           | C Q G |               | C Q G         |

審査請求 有 請求項の数12 O L (全 13 頁)

|           |                            |          |   |
|-----------|----------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平10-331726               | (71) 出願人 | 591008591<br>株式会社東京化学研究所<br>神奈川県大和市下鶴間2丁目2番1号 |
| (22) 出願日  | 平成10年11月20日 (1998. 11. 20) | (72) 発明者 | 森山 浩文<br>神奈川県大和市下鶴間2丁目2番1号 株式会社東京化学研究所内       |
|           |                            | (72) 発明者 | 森山 智文<br>神奈川県大和市下鶴間2丁目2番1号 株式会社東京化学研究所内       |
|           |                            | (74) 代理人 | 100092082<br>弁理士 佐藤 正年 (外1名)                  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミン酸塩系蛍光体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粉砕が容易で且つ微粒子が少なく、更に発光特性に優れ、製品歩留りが高く、 $\alpha$ -アルミナ粉末の粒子径を維持したままのアルミン酸塩系蛍光体を得る。

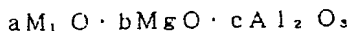
【解決手段】 アルミン酸塩系蛍光体の合成にあたり、原料アルミナとして予め定められた平均粒子径と粒度分布とを有する $\alpha$ -アルミナ粉末を用い、各原料を混合した後の焼成の際に、 $\alpha$ -アルミナ粉末由来の粒子径を維持しつつ互いの $\alpha$ -アルミナ粉末粒子間での融着を生起しない量に制限された少量のフラックスの存在下で、且つ、1600℃以下の焼成温度で焼成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミン酸塩系蛍光体の合成にあたり、原料アルミナとして予め定められた平均粒子径と粒度分布とを有する $\alpha$ -アルミナ粉末を用い、

各原料を混合した後の焼成の際に、 $\alpha$ -アルミナ粉末由来の粒子径を維持しつつ互いの $\alpha$ -アルミナ粉末粒子間での融着を生起しない量に制限された少量のフラックスの存在下で、且つ、1600℃以下の焼成温度で焼成することを特徴とするアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

【請求項2】 アルミン酸塩系蛍光体が、一般式



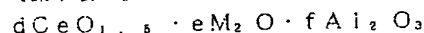
で示される複合酸化物基体にユーロピウム単独、又はユーロピウムとマンガンとからなる付活剤が添加された化合物であり、

$M_1$  がバリウム、ストロンチウム及びカルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、 $a$  が0.5から4.5、 $b$  が0から4、 $c$  が0.5から2.0の範囲にあることを特徴とする請求項1記載のアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

【請求項3】 請求項2に記載されたアルミン酸塩系蛍光体の製造方法において、

原料アルミナの粒径が5 $\mu$ m以上の場合に、1.0%以下のフラックスの存在下で焼成することを特徴とするアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

【請求項4】 アルミン酸塩系蛍光体が、一般式



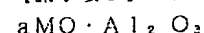
で示される複合酸化物基体にテルビウム及び／又はマンガンからなる付活剤が添加された化合物であり、 $M_2$  がマグネシウム、亜鉛から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、

$d$  が0.9から1.1、 $e$  が0.9から1.1、 $f$  が5.5であることを特徴とする請求項1記載のアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

【請求項5】 請求項4に記載されたアルミン酸塩系蛍光体の製造方法において、

原料アルミナの粒径が5 $\mu$ m以上の場合に、1.0%以下のフラックスの存在下で焼成することを特徴とするアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

【請求項6】 アルミン酸塩系蛍光体が、一般式；



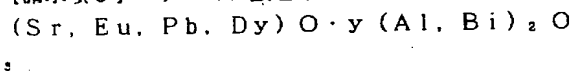
( $M$ はストロンチウム( $Sr$ )、カルシウム( $Ca$ )、バリウム( $Ba$ )からなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物、 $a$ は0.5から1.1)で示される複合酸化物基体に、付活剤としてのユーロピウム( $Eu$ )が $M$ で表わす金属元素に対するモル%で0.002%以上20%以下添加され、更に、共付活剤として、ランタン( $La$ )、セリウム( $Ce$ )、プラセオジウム( $Pr$ )、ネオジウム( $Nd$ )、サマリウム( $Sm$ )、ガドリニウム( $Gd$ )、テルビウム( $Tb$ )、ジスプロシウム( $Dy$ )、ホルミウム( $Ho$ )、エルビウム

( $Er$ )、トリウム( $Tm$ )、イッテルビウム( $Yb$ )、ルテチウム( $Lu$ )、マンガン( $Mn$ )、スズ( $Sn$ )、ビスマス( $Bi$ )、スカンジウム( $Sc$ )からなる群の少なくとも1つ以上の元素が $M$ で表わす金属元素に対するモル%で0.002%以上20%以下添加された残光特性を有するアルミン酸塩系蛍光体化合物であることを特徴とする請求項1記載のアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

【請求項7】 請求項6に記載されたアルミン酸塩系蛍光体の製造方法において、

原料アルミナの粒径が5 $\mu$ m以上の場合に、0.1%を下回るフラックスの存在下で焼成することを特徴とするアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

【請求項8】 アルミン酸塩系蛍光体が、一般式；

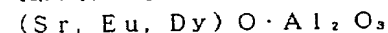


(但し、 $0.83 \leq y \leq 1.67$ )で示される $Eu^{2+}$ 付活ストロンチウム・アルミネイト系蛍光体を母体とする残光特性を有するアルミン酸塩系蛍光体化合物であることを特徴とする請求項1記載のアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

【請求項9】 請求項8に記載されたアルミン酸塩系蛍光体の製造方法において、

原料アルミナの粒径が5 $\mu$ m以上の場合に、0.1%を下回るフラックスの存在下で焼成することを特徴とするアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

【請求項10】 アルミン酸塩系蛍光体が、一般式；



で示された残光特性を有するアルミン酸塩系蛍光体化合物であることを特徴とする請求項1記載のアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

【請求項11】 請求項10に記載されたアルミン酸塩系蛍光体の製造方法において、

原料アルミナの粒径が5 $\mu$ m以上の場合に、0.1%を下回るフラックスの存在下で焼成することを特徴とするアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

【請求項12】 前記原料アルミナ粉末として、一次粒子径が0.3 $\mu$ m以上で30 $\mu$ m以下の実質的に破砕面を有しない $\alpha$ -アルミナ粉末を用いることを特徴とする請求項1記載のアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1600℃以下の焼成温度でもアルミン酸塩系蛍光体の原料である $\alpha$ -アルミナ粉末の粒子径を維持したままのアルミン酸塩系蛍光体を得ることのできるアルミン酸塩系蛍光体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】蛍光ランプは1938年に製造開始されて以来、発光輝度、発光効率、演色性、寿命などの特性向上がは

かられてきた。近年、450nm(青)、540nm(緑)、610nm(赤)の各々の波長付近に強く蛍光を集中させることにより、演色性を改良した自然光に近い蛍光ランプ、所謂「3波長形蛍光ランプ」が広く使用されている。

【0003】この3波長形蛍光ランプには、例えば、青色蛍光体としてはバリウム-マグネシウム-アルミネイト蛍光体が、緑色蛍光体としてはセリウム-マグネシウム-アルミネイト蛍光体が、また赤色蛍光体としては酸化イットリウム蛍光体で使用されてきた。

【0004】例えば、青色蛍光体又は緑色蛍光体のアルミン酸塩系蛍光体の製造には、アルミナ粉末に、アルミン酸塩を構成するマグネシウム(Mg)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)或いはセリウム(Ce)の化合物粉末を混合し、更に、発光を生じさせるための付活剤として少量のユーロビウム(Eu)、マンガン(Mn)やテルビウム(Tb)が1種以上添加混合された原料が用いられる。これら混合原料は、1,000°Cを越える高温にて焼成された後粉碎され、更に分級、洗浄等の処理が行われ、ランプ用蛍光体として用いられる。

【0005】一方、夜間表示や夜光時計用として、放射性物質を蛍光体に添加した自発光性夜光塗料が利用されてきた。最近に至っては放射性物質を用いない長時間の残光性を有する蓄光性蛍光体の応用が広く検討されている。蓄光性蛍光体としては、例えばユーロビウム付活ストロンチウムアルミネイトが主として検討されている(特許第2543825号公報)。

【0006】蛍光体の特性は、蛍光体粒子の一次粒子径に影響を受け、発光効率は蛍光体粒子が大きいほうが高いことはよく知られているが、一方、実用蛍光体は発光特性に加え塗布性にも優れていることが必要であり、その点から3波長形蛍光ランプ用蛍光体では、通常4~10 $\mu$ mの一次粒子径の蛍光体を使用されている。また、蓄光性蛍光体では、通常20 $\mu$ m~50 $\mu$ mの一次粒子径の蛍光体を使用されている。

【0007】更に、蛍光体の発光特性は微量不純物に大きく影響を受けることはよく知られている。そのため、アルミン酸塩系蛍光体の基体となるアルミネイトには、高純度に精製した高純度 $\alpha$ -アルミナ或いは高純度 $\gamma$ -アルミナ等の高純度アルミナ粉末が主原料として用いられる。これら高純度アルミナ粉末は、一次粒子径が微細で通常1 $\mu$ m未満であり凝集が強いいため、焼成後の蛍光体は堅い凝集粒子を形成する。

【0008】一方、これらの堅い凝集粒子を粉碎することにより低減することも出来るが、凝集粒子の残留や粉碎に伴う微粒子の生成により粉碎後の粒度分布は広いものとなる。そのためこれらの高純度アルミナ粉末を用いて合成された蛍光体は、サブミクロンから約100 $\mu$ mの広い粒度分布からなる粉末となる。

【0009】即ち、アルミン酸塩系蛍光体は、原料アル

ミナとして一次粒子径が1 $\mu$ m未満の微細な高純度アルミナ原料を用い、高温焼成によりサブミクロンから約200 $\mu$ mの蛍光体粒子に成長する。そのため、焼成後の蛍光体粒子は粒度分布が広く且つ強く凝集しており粉碎する必要がある。加えて分級により微粒子及び粗大粒子を除去することが必須である。その結果、粉碎による一次粒子の破壊や結晶性の不均一化を原因とする発光特性の低下、更には蛍光体粒子としての歩留りが低い等大きな問題があった。

【0010】従って、これまで粉碎が容易で且つ微粒子が少なく発光特性に優れ、製品歩留りが高いアルミン酸塩系蛍光体は3波長形蛍光ランプ用蛍光体及び蓄光性蛍光体では共に未だ得られていない。

【0011】一方、フッ素化合物を添加せず、アルミン酸塩系蛍光体の結晶性を向上させ、粒径及び形状を制御したアルミン酸塩系蛍光体の製造方法(特開平9-151372号公報)、還元性雰囲気中で焼成させることにより、粒径及び形状を制御したアルミン酸塩系蛍光体の製造方法(特開平10-110165号公報)が出願されている。しかしながら、粒径及び形状を制御したこれらの先願においては、焼成温度が1600°C以上と非常に高い焼成温度であることが求められている。

【0012】

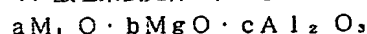
【発明が解決しようとする課題】これら粉碎が容易で且つ微粒子が少なく発光特性に優れ、製品歩留りが高いアルミン酸塩系蛍光体において、更に発光特性に優れたアルミン酸塩系蛍光体を得るため鋭意努力を行った結果、本発明に至った。

【0013】本発明は、1600°C以下の焼成温度でもアルミン酸塩系蛍光体の原料である $\alpha$ -アルミナ粉末の粒子径を維持したままのアルミン酸塩系蛍光体を得ることのできるアルミン酸塩系蛍光体の製造方法を得ることを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本請求項1に記載された発明に係るアルミン酸塩系蛍光体の製造方法では、アルミン酸塩系蛍光体の合成にあたり、原料アルミナとして予め定められた平均粒子径と粒度分布とを有する $\alpha$ -アルミナ粉末を用い、各原料を混合した後の焼成の際に、 $\alpha$ -アルミナ粉末由来の粒子径を維持しつつ互いの $\alpha$ -アルミナ粉末粒子間での融着を生起しない量に制限された少量のフラックスの存在下で、且つ、1600°C以下の焼成温度で焼成する製造方法である。

【0015】本請求項2に記載された発明に係るアルミン酸塩系蛍光体の製造方法では、請求項1に記載のアルミン酸塩系蛍光体が、一般式

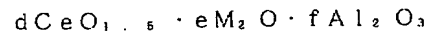


で示される複合酸化物基体にユーロビウム単独、又はユーロビウムとマンガンからなる付活剤が添加された化合物であり、 $M_1$ がバリウム、ストロンチウム及びカルシ

ウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、aが0.5から4.5、bが0から4、cが0.5から20の範囲にある製造方法である。

【0016】本請求項3に記載された発明に係るアルミン酸塩系蛍光体の製造方法では、請求項2に記載されたアルミン酸塩系蛍光体の製造方法において、原料アルミナの粒径が5 $\mu$ m以上の場合に、1.0%以下のフラックスの存在下で焼成する製造方法である。

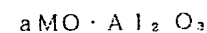
【0017】本請求項4に記載された発明に係るアルミン酸塩系蛍光体の製造方法では、請求項1に記載のアルミン酸塩系蛍光体が一般式



で示される複合酸化物基体にテルビウム及び／又はマンガンからなる付活剤が添加された化合物であり、M<sub>2</sub>がマグネシウム、亜鉛から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、dが0.9から1.1、eが0.9から1.1、fが5.5である製造方法である。

【0018】本請求項5に記載された発明に係るアルミン酸塩系蛍光体の製造方法では、請求項4に記載されたアルミン酸塩系蛍光体の製造方法において、原料アルミナの粒径が5 $\mu$ m以上の場合に、1.0%以下のフラックスの存在下で焼成する製造方法である。

【0019】本請求項6に記載された発明に係るアルミン酸塩系蛍光体の製造方法では、請求項1に記載のアルミン酸塩系蛍光体が、一般式：

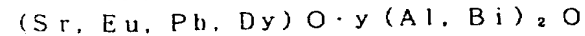


(Mはストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)からなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物、aは0.5から1.1)で示される複合酸化物基体に、付活剤としてのユーロビウム(Eu)がMで表わす金属元素に対するモル%で0.002%以上20%以下添加され、更に、共付活剤として、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)、マンガン(Mn)、スズ(Sn)、ビスマス(Bi)、スカンジウム(Sc)からなる群の少なくとも1つ以上の元素がMで表わす金属元素に対するモル%で0.002%以上20%以下添加された残光特性を有するアルミン酸塩系蛍光体化合物である製造方法である。

【0020】本請求項8に記載されたアルミン酸塩系蛍光体の製造方法では、請求項6に記載されたアルミン酸塩系蛍光体の製造方法において、原料アルミナの粒径が5 $\mu$ m以上の場合に、0.1%を下回るフラックスの存在下で焼成する製造方法である。

【0021】本請求項8に記載された発明に係るアルミン酸塩系蛍光体の製造方法では、請求項1に記載のアル

ミン酸塩系蛍光体が、一般式：

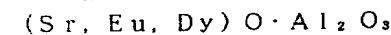


(但し、0.83 $\leq y \leq 1.67$ )

で示されるEu<sup>2+</sup>付活ストロンチウム・アルミネイト系蛍光体を母体とする残光特性を有するアルミン酸塩系蛍光体化合物である製造方法である。

【0022】本請求項9に記載された発明に係るアルミン酸塩系蛍光体の製造方法では、請求項8に記載されたアルミン酸塩系蛍光体の製造方法において、原料アルミナの粒径が5 $\mu$ m以上の場合に、0.1%を下回るフラックスの存在下で焼成する製造方法である。

【0023】本請求項10に記載された発明に係るアルミン酸塩系蛍光体の製造方法では、請求項1に記載のアルミン酸塩系蛍光体が、一般式：



で示された残光特性を有するアルミン酸塩系蛍光体化合物であるものである。

【0024】本請求項11に記載された発明に係るアルミン酸塩系蛍光体の製造方法では、請求項10に記載されたアルミン酸塩系蛍光体の製造方法において、原料アルミナの粒径が5 $\mu$ m以上の場合に、0.1%を下回るフラックスの存在下で焼成する製造方法である。

【0025】本請求項12に記載された発明に係るアルミン酸塩系蛍光体の製造方法では、請求項1に記載の原料アルミナ粉末として、一次粒子径が0.3 $\mu$ m以上で30 $\mu$ m以下の実質的に破砕面を有しない $\alpha$ -アルミナ粉末を用いる製造方法である。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は粉砕が容易で且つ微粒子が少なく、更に発光特性に優れ、製品歩留まりがよいアルミン酸塩系蛍光体の製造方法に関するもので、原料の $\alpha$ -アルミナには一次粒子径が0.3 $\mu$ m以上で30 $\mu$ m以下の実質的に破砕面を有しない $\alpha$ -アルミナ粉末を用いる。この $\alpha$ -アルミナ粉末には、例えば、住友化学工業株式会社からアドバンストアルミナの商品名で販売されている $\alpha$ -アルミナを用いることが出来る。

【0027】これら0.3 $\mu$ m以上で30 $\mu$ m以下の実質的に破砕面を有しない $\alpha$ -アルミナ粉末は凝集粒子がほとんど無く、粒度分布がシャープである。驚くことにこの $\alpha$ -アルミナ粒子はアルミン酸塩を構成するマグネシウム、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、亜鉛或いはセリウムの化合物と反応し微粒子が少なく、かつ凝集が少ないアルミン酸塩系蛍光体粒子になることを見出した。

【0028】更に、本発明においては、各原料を混合した後の焼成の際に、 $\alpha$ -アルミナ粉末由来の粒子径を維持しつつ互いの $\alpha$ -アルミナ粉末粒子間での融着を生起しない量に制限された少量のフラックスの存在下で、且

7 つ、1600℃以下の焼成温度で焼成することにより、 $\alpha$ -アルミナ粉末の粒子径を維持しつつ発光特性も増強することが出来る。

【0029】即ち、電子顕微鏡による観察では、 $\alpha$ -アルミナ粉末粒子間での融着を生起しない量に制限された極少量のフラックスの存在下で、且つ、1600℃以下の焼成温度で焼成することにより、原料の $\alpha$ -アルミナ粉末の粒子が殆ど溶融せずに焼成され、原料 $\alpha$ -アルミナの粒子径に由来した大きさのアルミン酸塩系蛍光体が得られ、しかも発光強度がフラックスを添加しないものよりも増強されたアルミン酸塩系蛍光体が得られることを確認した。

【0030】言い換えるならば、フッ化アルミニウム等のフラックス（融剤）を、 $\alpha$ -アルミナ粉末粒子間での融着を生起しない量に制限された極少量添加して焼成して得られたアルミン酸塩系蛍光体は、原料の $\alpha$ -アルミナ粉末の粒子径には殆ど変化がない蛍光体として焼成され、尚且、この蛍光体は、粒子がバラバラ若しくは一部が容易に解砕できる程度の弱い力で接着している状態で焼成され、しかも、1600℃以下という低い焼成温度で焼成することができる。更に、得られた蛍光体は、添加したフラックスの効果（反応性）より結晶性等が改善されるため、フラックスを添加していない場合に比べて、発光特性が向上する。

【0031】フラックスの添加量は $\alpha$ -アルミナ粉末由来の粒子径を維持しつつ互いの $\alpha$ -アルミナ粉末粒子間での融着を生起しない量に制限されればよいが、製造される蛍光体の種類や、使用される $\alpha$ -アルミナ粉末の粒子径等によって相違する。例えば、後述する実施例で詳細に説明するが、BAM蛍光体であれば、原料アルミナが3 $\mu$ mの場合には、フラックスとしてのフッ化アルミニウムの添加量（ $\alpha$ -アルミナに対する置換量として）では、0.5%でも互いのアルミナ粒子が融着してしまうが、原料アルミナが5 $\mu$ m以上の場合には、フッ化アルミニウムの添加量は0.5%を超えて、1.0%でも可能である。

【0032】更に、CAT蛍光体、CMZ蛍光体でも同様に、原料アルミナが5 $\mu$ m以上の場合にフラックスとしてのフッ化アルミニウムの添加量（ $\alpha$ -アルミナに対する置換量として）が0.5%でも可能である。更に、長残光性蛍光体の場合には、原料アルミナが5 $\mu$ mの場合には、フラックスとしてのフッ化アルミニウムの添加量（ $\alpha$ -アルミナに対する置換量として）が0.1%で多くの原料アルミナが融着する現象が確認されているため、原料アルミナの粒径が5 $\mu$ m以上の場合には、0.1%を下回るフラックスの存在下で焼成する必要がある。

【0033】尚、本発明でのフラックスとしては、前述のフッ化アルミニウム（ $AlF_3$ ）の他にも、フッ化マグネシウム（ $MgF_2$ ）を始めとする種々のハロゲン

化物を用いることができるが、この場合には、前述したフッ化アルミニウムの添加量に対してフラックス1分子中のハロゲン原子数で換算した量のフラックスを添加することにより同等の効果を得ることができる。例えば、フッ化マグネシウムを用いる場合には、フッ化アルミニウム1分子中のフッ素原子数は3に対してフッ化マグネシウムのそれが2であるため、フッ化マグネシウムをフッ化アルミニウムの場合の1.5モル倍量加えれば同等の効果となる。

10 【0034】また、原料 $\alpha$ -アルミナ粉末の粒子径は、蛍光体の製造が困難となる観点から、詳しくはアルミン酸塩を構成するマグネシウム、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、亜鉛或いはセリウムの化合物粉末や付活剤との反応が困難となるため、30 $\mu$ mを超えることはできない。また、前述の通り、蛍光体の種類によっては、添加されるフラックス量と $\alpha$ -アルミナ粉末粒子間での融着との関係に応じては5 $\mu$ mを下回ることもある。更に、発光特性を高めるためには $\alpha$ -アルミナのアルミナ純度が99.9重量%以上であることが好ましい。

20 【0035】本発明におけるアルミン酸塩系蛍光体は、構成するマグネシウム、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、亜鉛或いはセリウムの化合物粉末としては酸化物、或いは水酸化物、炭酸塩、硝酸塩など高温で分解し酸化物になり得るものが使用出来る。例えば、特公平7-10975号、特願平2-40920号に示された青色、青緑色或いは緑色発光を示すアルミン酸塩系蛍光体を含む。

30 【0036】具体的に本発明では、アルミン酸塩系蛍光体が、一般式 $aM_1 \cdot O \cdot bMgO \cdot cAl_2O_3$ で示される複合酸化物基体にユーロビウム単独、又はユーロビウムとマンガンからなる付活剤が添加された化合物の場合、aが0.5から4.5、bが0から4、cが0.5から2.0の範囲になるように混合される。

【0037】例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式 $a(Ba, Sr)O \cdot bMgO \cdot cAl_2O_3$ で示される複合酸化物基体にユーロビウム単独、又はユーロビウムとマンガンからなる付活剤が添加された化合物（BAT蛍光体）の場合、aが0.9から1.7、bが1.5から2.1、cが8の範囲にあることが好ましい。

40 【0038】また例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式 $a(Ba, Ca)O \cdot cAl_2O_3$ で示される複合酸化物基体にユーロビウム単独、又はユーロビウムとマンガンからなる付活剤が添加された化合物（BAL蛍光体）の場合、aが1.0から1.5、cが6の範囲にあることが好ましい。

50 【0039】更に例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式 $aSrO \cdot cAl_2O_3$ で示される複合酸化物基体にユーロビウムが付活剤として添加された化合物（SAE蛍光体）の場合、aが3.9から4.1、cが7の範囲

にあることが好ましい。

【0040】一方、本発明がアルミン酸塩系蛍光体が一般式で  $d\text{CeO}_{1.5} \cdot e\text{M}_2\text{O} \cdot f\text{Al}_2\text{O}_3$  で示される複合酸化物基体にテルビウム及び／又はマンガンからなる付活剤が添加された化合物の場合、 $d$ が0.9から1.1、 $e$ が0.9から1.1、 $f$ が5.5の範囲にあることが好ましい。この化合物の具体的な態様としては、 $(\text{Ce}_{0.9}, \text{Tb}_{0.1})\text{O}_{1.5} \cdot \text{MgO} \cdot 5.5\text{Al}_2\text{O}_3$  (CAT蛍光体) 及び  $\text{CeO}_{1.5} \cdot (\text{Mg}_{0.9}, \text{Zn}_{0.1}, \text{Mn}_{0.2})\text{O} \cdot 5.5\text{Al}_2\text{O}_3$  (CMZ蛍光体) があげられる。

【0041】発光を生じさせるための付活剤となるユーロビウム、マンガン、テルビウムの原料としては、酸化物、或いは水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物など高温で分解し酸化物になりうるものが使用出来る。

【0042】例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式  $a(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O} \cdot b\text{MgO} \cdot c\text{Al}_2\text{O}_3$  で示される複合酸化物基体にユーロビウム単独又はユーロビウムとマンガンからなる付活剤が添加されたアルミン酸塩系蛍光体の場合には、ユーロビウムの添加量は0.01aから0.15a、マンガンの添加量が0.15b以下の範囲にあることが好ましい。

【0043】例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式  $a(\text{Ba}, \text{Ca})\text{O} \cdot c\text{Al}_2\text{O}_3$  で示される複合酸化物基体にユーロビウム単独、又はユーロビウムとマンガンからなる付活剤が添加されたアルミン酸塩系蛍光体の場合、ユーロビウムの添加量が0.01aから0.15a、マンガンの添加量が0.20a以下の範囲にあることが好ましい。

【0044】例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式  $a\text{SrO} \cdot c\text{Al}_2\text{O}_3$  で示される複合酸化物基体にユーロビウムが付活剤として添加されたアルミン酸塩系蛍光体の場合、ユーロビウムの添加量が0.02aから0.06aの範囲にあることが好ましい。

【0045】例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式  $d\text{CeO}_{1.5} \cdot e\text{M}_2\text{O} \cdot f\text{Al}_2\text{O}_3$  で示される複合酸化物基体にテルビウム及び／又はマンガンからなる付活剤が添加されたアルミン酸塩系蛍光体の場合、テルビウムの添加量が0.3dから0.5d、マンガンの添加量が0.1eから0.4eの範囲にあることが好ましい。

【0046】これら原料をボールミル、V型混合機等を\*

#### 1. 実施例 (BAM蛍光体その1)

##### ・実験例1 (BAM蛍光体の製造、フラックス無添加)

|                |   |
|----------------|---|
| 炭酸バリウム         | $\text{BaCO}_3$   |
| 酸化ユーロビウム       | $\text{Eu}_2\text{O}_3$   |
| 塩基性炭酸マグネシウム    | $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| $\alpha$ -アルミナ | $\text{Al}_2\text{O}_3$   |

上記原料を用いて、化学式  $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{1.0}\text{O}_{1.9}$  となるように秤量し、ボールミルで充分に

\*用い混合した後、1100から1600℃にて数時間焼成する。更に上記方法にて得られた生成物をボールミル、ビーズミル、ジェットミル等を用い解砕した後、必要に応じ洗浄分級する。

【0047】一次粒子径が0.3  $\mu\text{m}$  以上で30  $\mu\text{m}$  以下の実質的に破砕面を有しない $\alpha$ -アルミナ粉末を原料に用いて得られた本発明によるアルミン酸塩系蛍光体は、粉砕が容易で且つ微粒子が少ないため発光特性に優れ、製品歩留まりが高いため3波長形蛍光ランプとして極めて有用である。また、フッ化アルミニウム等のフラックス (融剤) を、 $\alpha$ -アルミナ粉末粒子間での融着を生起しない量に制限された極少量添加して焼成して得られたアルミン酸塩系蛍光体は、原料の $\alpha$ -アルミナ粉末の粒子径には殆ど変化がない蛍光体として焼成され、尚且、この蛍光体は、粒子がバラバラ若しくは一部が容易に解砕できる程度の弱い力で接着している状態で焼成され、しかも、1600℃以下という低い焼成温度で焼成することができる。更に、得られた蛍光体は、添加したフラックスの効果 (反応性) より結晶性等が改善されるため、フラックスを添加していない場合に比べて、発光特性が向上する。

【0048】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0049】尚、本発明におけるアルミン酸塩系蛍光体の特性評価は次のようにして行った。

(1) アルミン酸塩系蛍光体の平均粒子径 (D50) 及び粒度分布 (D90/D10) は、レーザー散乱法を測定原理とするSKレーザーミクロンサイザー (セイシン企業製) を用いて測定した。

(2) アルミン酸塩系蛍光体の粒子形状は走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製: T-220A) を用いて撮影した。

(3) アルミン酸塩系蛍光体の発光強度は蛍光分光光度計 (オプトリサーチ社製) を用いて測定した。

【0050】本実施例で用いた一次粒子径が0.3  $\mu\text{m}$  以上で30  $\mu\text{m}$  以下の実質的に破砕面を有しない $\alpha$ -アルミナ粉末には、住友化学工業株式会社からアドバンストアルミナの商品名で販売されている $\alpha$ -アルミナ粉末を用いた。

【0051】

混合したものを、還元性雰囲気中1500℃で3時間焼成して、BAM蛍光体を製造した。

【0052】

## ・実験例2 (BAM蛍光体の製造、フラックス少量添加)

炭酸バリウム  $\text{BaCO}_3$   
 酸化ユーロビウム  $\text{Eu}_2\text{O}_3$   
 塩基性炭酸マグネシウム  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 $\alpha$ -アルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 フッ化アルミニウム  $\text{AlF}_3$

上記原料を用いて、化学式 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{1.0}\text{O}_{1.7}$ となるように秤量した。但し、フラックスとして使用したフッ化アルミニウムは、 $\alpha$ -アルミナ

の0.5%及び1% (Al原子モル比) を置換した。

ボールミルで十分に混合したものを、還元性雰囲気中1500℃で3時間焼成して、BAM蛍光体を製造した。

## 【0053】・結果1

実験例1、実験例2で得られた蛍光体について、ピーズミルで粒子径を揃えたサンプルの特性値を比較した結果は表1に示す通りである。尚、図1は原料アルミナの粒子径が5 $\mu\text{m}$ でフラックスを添加せずに焼成したBAM

10 \*り、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。図2は原料アルミナの粒子径が5 $\mu\text{m}$ でフラックスを0.5%添加したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。図3はフラックスを1.0%添加したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【0054】

【表1】

| 実験例 | フラックス              | アルミナ            | 粒径特性                      |                   |                    | 発光特性<br>ピーク強度 (%) | 備考 |
|-----|--------------------|-----------------|---------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|----|
|     |                    |                 | 中心粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 6 $\mu\text{m}$ > | 16 $\mu\text{m}$ < |                   |    |
| 1   | 無添加                | 5 $\mu\text{m}$ | 6.84                      | 38.7              | 0.4                | 100.0             | 図1 |
| 2   | 添加(0.5%)<br>(1.0%) | 5 $\mu\text{m}$ | 7.02                      | 35.9              | 0.5                | 100.7             | 図2 |
|     |                    | 5 $\mu\text{m}$ | 7.17                      | 33.1              | 0.5                | 101.4             | 図3 |

※ ピーク強度は実験例1のサンプルの測定値を100%として換算

【0055】

## 2. 実施例 (BAM蛍光体その2)

## ・実験例3 (BAM蛍光体の製造、フラックス無添加)

炭酸バリウム  $\text{BaCO}_3$   
 酸化ユーロビウム  $\text{Eu}_2\text{O}_3$   
 塩基性炭酸マグネシウム  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 $\alpha$ -アルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3$

上記原料を用いて、化学式 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{1.0}\text{O}_{1.7}$ となるように秤量し、ボールミルで充

分に混合したものを、還元性雰囲気中1600℃で3時※

※ 間焼成して、BAM蛍光体を製造した。

【0056】

## ・実験例4 (BAM蛍光体の製造、フラックス少量添加)

炭酸バリウム  $\text{BaCO}_3$   
 酸化ユーロビウム  $\text{Eu}_2\text{O}_3$   
 塩基性炭酸マグネシウム  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 $\alpha$ -アルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 フッ化アルミニウム  $\text{AlF}_3$

上記原料を用いて、化学式 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{1.0}\text{O}_{1.7}$ となるように秤量した。但し、フラックスとして使用したフッ化アルミニウムは、 $\alpha$ -アルミナ

の0.5% (Al原子モル比) を置換した。ボールミルで十分に混合したものを、還元性雰囲気中1600℃

で3時間焼成して、BAM蛍光体を製造した。

## 【0057】・結果2

実験例3、実験例4で得られた蛍光体について、ピーズミルでアルミナ原料のサイズ毎に粒子径を揃えたサンプルの特性値を比較した結果は表2に示す通りである。図4は原料アルミナの粒子径が3 $\mu\text{m}$ でフラックスを添加

50

せずに焼成したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真で



の粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。図5は原料アルミナの粒子径が5 $\mu$ mでフラックスを添加せずに焼成したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。図6は原料アルミナの粒子径が8 $\mu$ mでフラックスを添加せずに焼成したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。図7は原料アルミナの粒子径が10 $\mu$ mでフラックスを添加せずに焼成したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【0058】図8は原料アルミナの粒子径が3 $\mu$ mでフラックスを0.5%添加して焼成したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は\*

\* 拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。図9は原料アルミナの粒子径が5 $\mu$ mでフラックスを0.5%添加して焼成したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。図10は原料アルミナの粒子径が8 $\mu$ mでフラックスを0.5%添加して焼成したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。図11は原料アルミナの粒子径が10 $\mu$ mでフラックスを0.5%添加して焼成したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【0059】

【表2】

| 実験例 | フラックス          | アルミナ       | 粒径特性               |            |             | 発光特性<br>ピーク強度 (%) | 備考  |
|-----|----------------|------------|--------------------|------------|-------------|-------------------|-----|
|     |                |            | 中心粒径<br>( $\mu$ m) | 6 $\mu$ m> | 16 $\mu$ m< |                   |     |
| 3   | 無添加            | 3 $\mu$ m  | 5.31               | 60.4       | 0.1         | 98.4              | 図4  |
|     |                | 5 $\mu$ m  | 7.08               | 36.2       | 0.4         | 100.0             | 図5  |
|     |                | 8 $\mu$ m  | 10.20              | 2.7        | 3.0         | 102.0             | 図6  |
|     |                | 10 $\mu$ m | 11.74              | 0.6        | 6.1         | 99.1              | 図7  |
| 4   | 少量添加<br>(0.5%) | 3 $\mu$ m  | 5.42               | 61.2       | 0.0         | 99.3              | 図8  |
|     |                | 5 $\mu$ m  | 7.22               | 34.8       | 0.6         | 101.2             | 図9  |
|     |                | 8 $\mu$ m  | 10.82              | 1.5        | 3.3         | 102.9             | 図10 |
|     |                | 10 $\mu$ m | 11.91              | 0.5        | 6.2         | 100.3             | 図11 |

※ ピーク強度は実験例3のアルミナ5 $\mu$ mのサンプルの測定値を100%として換算

【0060】

### 3. 実施例 (CAT蛍光体)

#### ・実験例5 (CAT蛍光体の製造、フラックス無添加)

酸化セリウム  $\text{CeO}_2$   
 酸化テルビウム  $\text{Tb}_2\text{O}_3$   
 塩基性炭酸マグネシウム  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 $\alpha$ -アルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3$

上記原料を用いて、化学式  $\text{Ce}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{7.5}$  ※時間焼成して、CAT蛍光体を製造した。

となるように秤量し、ボールミルで40時間焼成し、十分に混合したものを、還元性雰囲気中1600℃で3時間焼成して、CAT蛍光体を製造した。

【0061】

#### ・実験例6 (CAT蛍光体の製造、フラックス少量添加)

酸化セリウム  $\text{CeO}_2$   
 酸化テルビウム  $\text{Tb}_2\text{O}_3$   
 塩基性炭酸マグネシウム  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 $\alpha$ -アルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 フッ化アルミニウム  $\text{AlF}_3$

上記原料を用いて、化学式  $\text{Ce}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{7.5}$  となるように秤量した。但し、フラックスとして使用したフッ化アルミニウムは、 $\alpha$ -アル

ミナの0.5% (Al原子モル比) を置換した。ボールミルで十分に混合したものを、還元性雰囲気中1600℃で3時間焼成して、CAT蛍光体を製造した。

## 【0062】・結果3

実験例5、実験例6で得られた蛍光体について、ビーズミルで粒子径を揃えたサンプルの特性値を比較した結果は表3に示す通りである。尚、図12は原料アルミナの粒子径が5 $\mu$ mでフラックスを添加せずに焼成したCAT蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率\*

\*が5000倍のものである。図13は原料アルミナの粒子径が5 $\mu$ mでフラックスを0.5%添加したCAT蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【0063】

【表3】

| 実験例 | フラックス    | アルミナ      | 粒径特性               |            |             | 発光特性<br>ピーク強度 (%) | 備 考 |
|-----|----------|-----------|--------------------|------------|-------------|-------------------|-----|
|     |          |           | 中心粒径<br>( $\mu$ m) | 6 $\mu$ m> | 16 $\mu$ m< |                   |     |
| 5   | 無添加      | 5 $\mu$ m | 7.78               | 24.9       | 1.3         | 100.0             | 図12 |
| 6   | 添加(0.5%) | 5 $\mu$ m | 7.96               | 24.2       | 1.3         | 100.9             | 図13 |

※ ピーク強度は実験例5のサンプルの測定値を100%として換算

## 【0064】

## 4. 実施例 (CMZ 蛍光体)

・実験例7 (CMZ 蛍光体の製造、フラックス無添加)

酸化セリウム  $CeO_2$   
 炭酸亜鉛  $ZnCO_3$   
 炭酸マンガン  $MnCO_3$   
 塩基性炭酸マグネシウム  $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$   
 $\alpha$ -アルミナ  $Al_2O_3$

上記原料を用いて、化学式  $Ce_{0.2}Zn_{0.2}Mn_{0.2}Mg_{0.8}Al_{1.1}O_{1.9}$  となるように秤量し、ボールミルで充分に混合したものを、還元性雰囲気※ 中1600℃で3時間焼成して、CMZ 蛍光体を製造した。

【0065】

・実験例8 (CMZ 蛍光体の製造、フラックス少量添加)

酸化セリウム  $CeO_2$   
 炭酸亜鉛  $ZnCO_3$   
 炭酸マンガン  $MnCO_3$   
 塩基性炭酸マグネシウム  $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$   
 $\alpha$ -アルミナ  $Al_2O_3$   
 フッ化アルミニウム  $AlF_3$

上記原料を用いて、化学式  $Ce_{0.2}Zn_{0.2}Mn_{0.2}Mg_{0.8}Al_{1.1}O_{1.9}$  となるように秤量した。但し、フラックスとして使用したフッ化アルミニウムは、 $\alpha$ -アルミナの0.5% (Al原子モル比) を置換した。ボールミルで充分に混合したものを、還元性雰囲気中1600℃で3時間焼成して、CMZ 蛍光体を製造した。

## 【0066】・結果4

実験例7、実験例8で得られた蛍光体について、ビーズミルで粒子径を揃えたサンプルの特性値を比較した結果は表4に示す通りである。尚、図14は原料アルミナの

粒子径が5 $\mu$ mでフラックスを添加せずに焼成したCMZ 蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。図15は原料アルミナの粒子径が5 $\mu$ mでフラックスを0.5%添加したCMZ 蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【0067】

【表4】

| 実験例 | フラックス    | アルミナ           | 粒径特性                      |                 |                  | 発光特性<br>ビ-強度<br>(%) | 備考  |
|-----|----------|----------------|---------------------------|-----------------|------------------|---------------------|-----|
|     |          |                | 中心粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | $6\mu\text{m}>$ | $16\mu\text{m}<$ |                     |     |
| 7   | 無添加      | $5\mu\text{m}$ | 7.69                      | 34.8            | 1.0              | 100.0               | 図14 |
| 8   | 添加(0.5%) | $5\mu\text{m}$ | 8.10                      | 33.2            | 1.3              | 101.2               | 図15 |

※ ビ-強度は実験例7のサンプルの測定値を100%として換算

【0068】5. 実施例(長残光性蛍光体)

・実験例9(長残光性蛍光体の製造、フラックス無添加)

炭酸ストロンチウム  $\text{SrCO}_3$

酸化ユーロビウム  $\text{Eu}_2\text{O}_3$

酸化ディスプロシウム  $\text{Dy}_2\text{O}_3$

$\alpha$ -アルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3$

上記原料を用いて、化学式  $\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.025}\text{Al}_2\text{O}_4$  となるように

秤量し、ボールミルで充分に混合したものを、還元性雰囲気中  $1500^\circ\text{C}$  で3時間焼成して、長残光性蛍光体を製造した。

【0069】・実験例10(長残光性蛍光体の製造、フラックス少量添加)

炭酸ストロンチウム  $\text{SrCO}_3$

酸化ユーロビウム  $\text{Eu}_2\text{O}_3$

酸化ディスプロシウム  $\text{Dy}_2\text{O}_3$

$\alpha$ -アルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3$

フッ化アルミニウム  $\text{AlF}_3$

上記原料を用いて、化学式  $\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.025}\text{Al}_2\text{O}_4$  となるように

秤量した。但し、フラックスとして使用したフッ化アルミニウムは、 $\alpha$ -アルミナの0.1%(Al原子モル比)を置換した。ボールミルで充分に混合したものを、還元性雰囲気中  $1500^\circ\text{C}$  で3時間焼成して、長残光性蛍光体を製造した。

【0070】・結果5

実験例9、実験例10で得られた長残光性蛍光体について、解砕後に#100篩に分けたサンプルの特性値を比較した結果は表5に示す通りである。尚、図16は原料アルミナの粒子径が  $5\mu\text{m}$  でフラックスを添加せずに焼成した長残光性蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。図17は原料アルミナの粒子径が  $5\mu\text{m}$  でフラックスを0.1%添加した長残光性蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【0071】

※ 表5

| 実験例 | フラックス    | アルミナ           | 粒径特性                      |                 |                  | 残光強度<br>(30分後)<br>(%) | 備考  |
|-----|----------|----------------|---------------------------|-----------------|------------------|-----------------------|-----|
|     |          |                | 中心粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | $6\mu\text{m}>$ | $16\mu\text{m}<$ |                       |     |
| 9   | 無添加      | $5\mu\text{m}$ | 9.82                      | 14.12           | 10.8             | 100.0                 | 図16 |
| 10  | 添加(0.1%) | $5\mu\text{m}$ | 9.90                      | 16.03           | 12.6             | 102.6                 | 図17 |

※ 残光強度は実験例9のサンプルの測定値を100%として換算

【0072】

【発明の効果】本発明によれば、粉砕が容易で且つ微粒子が少なく、更に発光特性に優れ、製品歩留りが高く、 $\alpha$ -アルミナ粉末の粒子径を維持したままのアルミン酸塩系蛍光体を得ることが出来る。このアルミン酸塩系蛍光体は3波長形蛍光ランプ又は長残光性蛍光体として工業上極めて有用なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】原料アルミナの粒子径が  $5\mu\text{m}$  でフラックスを添加せずに焼成したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図2】原料アルミナの粒子径が  $5\mu\text{m}$  でフラックスを

0.5%添加したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図3】フラックスを1.0%添加したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図4】原料アルミナの粒子径が  $3\mu\text{m}$  でフラックスを添加せずに焼成したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図5】原料アルミナの粒子径が  $5\mu\text{m}$  でフラックスを添加せずに焼成したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写

真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図6】原料アルミナの粒子径が8 $\mu$ mでフラックスを添加せずに焼成したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図7】原料アルミナの粒子径が10 $\mu$ mでフラックスを添加せずに焼成したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図8】原料アルミナの粒子径が3 $\mu$ mでフラックスを0.5%添加して焼成したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図9】原料アルミナの粒子径が5 $\mu$ mでフラックスを0.5%添加して焼成したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図10】原料アルミナの粒子径が8 $\mu$ mでフラックスを0.5%添加して焼成したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図11】原料アルミナの粒子径が10 $\mu$ mでフラックスを0.5%添加して焼成したBAM蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率\*

\*が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図12】原料アルミナの粒子径が5 $\mu$ mでフラックスを添加せずに焼成したCAT蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図13】原料アルミナの粒子径が5 $\mu$ mでフラックスを0.5%添加したCAT蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

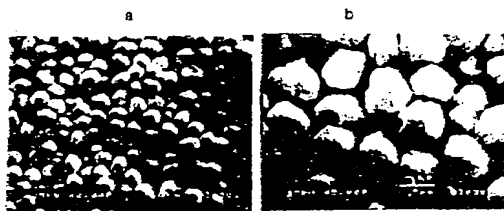
【図14】原料アルミナの粒子径が5 $\mu$ mでフラックスを添加せずに焼成したCMZ蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図15】原料アルミナの粒子径が5 $\mu$ mでフラックスを0.5%添加したCMZ蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

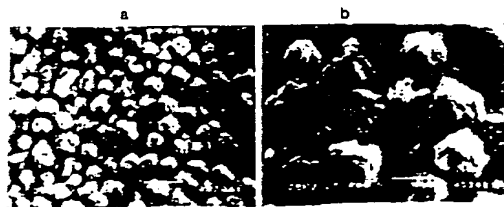
【図16】原料アルミナの粒子径が5 $\mu$ mでフラックスを添加せずに焼成した長残光性蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図17】原料アルミナの粒子径が5 $\mu$ mでフラックスを0.1%添加した長残光性蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図1】



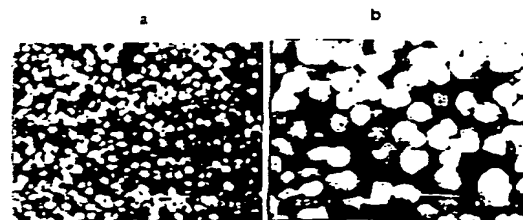
【図3】



【図2】



【図4】



【図5】



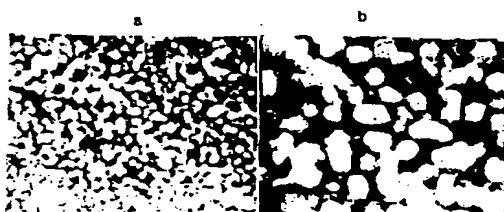
【図6】



【図7】



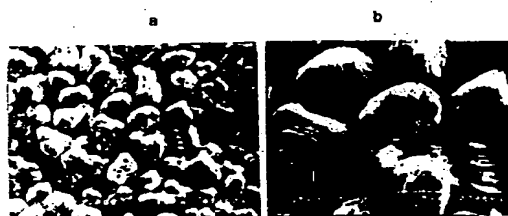
【図8】



【図9】



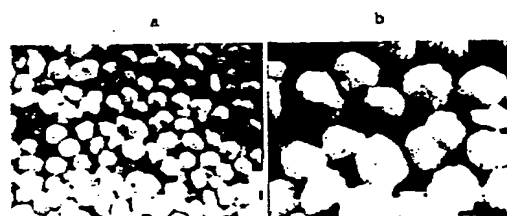
【図10】



【図11】



【図12】



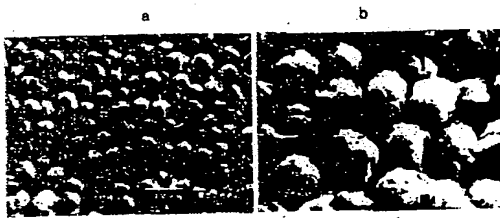
【図13】



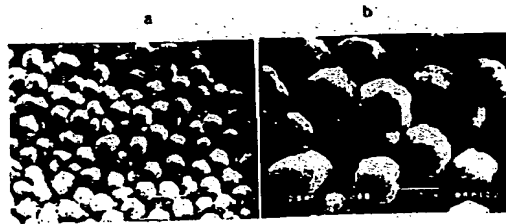
【図14】



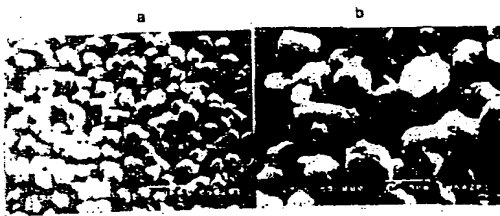
【図15】



【図16】



【図17】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 幸江  
 神奈川県大和市下鶴間2丁目2番1号 株  
 式会社東京化学研究所内

F ターム(参考) 4H001 CA07 XA08 XA12 XA13 XA20  
 XA30 XA38 XA56 XA58 XA66  
 XA82 XA83 YA21 YA25 YA50  
 YA57 YA58 YA59 YA60 YA62  
 YA63 YA64 YA65 YA66 YA67  
 YA68 YA69 YA70 YA71 YA83

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**